

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-43771

⑬ Int. Cl.⁵
 C 08 J 9/04
 // C 08 L 23/00
 C 08 L 23:00

識別記号
 CES
 LCE

庁内整理番号
 8927-4F
 7107-4J

⑭ 公告 平成2年(1990)10月1日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 発泡性熱可塑性組成物

⑯ 特 願 昭56-74326

⑰ 公 開 昭57-16035

⑱ 出 願 昭56(1981)5月19日

⑲ 昭57(1982)1月27日

優先権主張 ⑳ 1980年5月19日㉑ 米国(US)㉒ 150875

⑳ 発 明 者 ジョン・アール・ジョ アメリカ合衆国コネチカット州ウオータータウン・スミ
 ンソン ス・ボン・ロード379
 ㉑ 出 願 人 ユニロイヤル・インコ アメリカ合衆国ニューヨーク州ニューヨーク・アベニ
 ーボレーテッド ー・オブ・ザ・アメリカス1230
 ㉒ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外4名
 審 査 官 松 井 佳 章
 ㉓ 参 考 文 献 特開 昭54-120669(JP, A)

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 (A)(a) 50から90重量%までのエチレンープロ
 ビレンエラストマーおよび

(b) 50から10重量%までの結晶性ポリーアルフ
 アーオレフィン樹脂
 を含む部分的に交叉結合した熱可塑性エラスト
 マー

(B) 全樹脂/エラストマーの重量比95/5から
 55/45までを確立するために引続き(A)に添加す
 る追加の結晶性ポリーアルフアーオレフィン樹
 脂、および

(C) (A)プラス(B)の配合物を発泡させるのに十分な
 量の発泡剤

の配合物から成ることを特徴とする発泡性熱可塑
 性組成物。

2 (a)がエチレンープロピレンコポリマーおよび
 エチレンープロピレンー非共役ジエンターポリマ
 ーから成る群から選ばれ、そして前記の樹脂がボ
 リエチレンおよびポリプロピレンから選ばれる特
 許請求の範囲第1項に記載の発泡性熱可塑性組成
 物。

3 前記の非共役ジエンがジシクロペンタジエ
 ン、5-エチリデン-2-ノルボルネンまたは
 1, 4-ヘキサジエンである特許請求の範囲第2

項に記載の組成物。

4 前記の樹脂がポリプロピレンである特許請求
 の範囲第2項に記載の組成物。

発明の詳細な説明

5 本発明は発泡性熱可塑性組成物、発泡した熱可
 塑性物品を製造する方法、およびそのような方法
 によつて製造された発泡物品に関するものである。

本発明は発泡性「EMT」(エラストマー変性熱
 可塑性樹脂)として：

(A)(a) 50から90重量%までのエチレンープロピ
 レンエラストマーおよび

(b) 50から10重量%までのポリーアルフアーオ
 レフィン樹脂

15 を含む予め部分的に交叉結合した「TPE」(熱
 可塑性エラストマー)；

(B) 全樹脂/エラストマーの重量比95/5から
 55/45までを確立するために引続き部分的交叉
 結合した(A)に添加する追加の結晶性ポリーアル
 フアーオレフィン樹脂；および

(C) (A)プラス(B)の配合物を発泡させるのに十分な
 量の発泡剤

の配合物を含む組成物を使用することによつて予
 期しなかつたそして著しい有利性を生じるとい

発見に基づく。

本発明の実施においては追加のポリールファア
ーオレフィン樹脂(B)は(A)の部分的交叉結合に引続
いて添加される、即ちエチレンープロピレンゴ
ム／ポリールファアーオレフィン配合物〔(a)プラ
ス(b)配合物〕の部分的交叉結合の段階と分離して
しかも引続いて(B)が添加されて熱可塑性エラスト
マー(A)が調製されるということが理解されるであ
ろう。

本発明の方法は発泡剤(C)が配合物を発泡させる
条件に上記の混合物を置くことを含む。

本発明の種々の利益は、例えば、上記の(A)、(B)
および(C)の配合物に基く射出成形フォームを、エチ
レンープロピレンゴムとポリールファアーオレフ
イン樹脂の機械的配合物で部分的に交叉結合して
いない（そして、それは、同一の全樹脂：ゴム比
率を含む）配合物の射出成形フォームと比較すべ
ば明らかとなる。同様に、本発明の種々の利益
は、エチレンープロピレンゴムとポリールファア
ーオレフィン樹脂との配合物（同じ全樹脂：ゴム
比率）であつて全体として部分的に交叉結合され
た配合物に基く射出成形フォームと比べると明白
となる。

従つて既述のように、本発明の組成物において
は(a)エチレンープロピレンゴムと(b)最終的所要樹
脂含量より少ないポリールファアーオレフィン樹
脂の部分的交叉結合配合物に基くTPE(A)をその
部分的に交叉結合段階の後に(B)の付加的ポリール
ファアーオレフィン樹脂と混合して全樹脂含量を
最終EMT(エラストマー変性熱可塑性樹脂)中に
必要な水準に持ち来らせる。この事はエチレンー
プロピレンゴムおよびポリールファアーオレフィ
ン樹脂の機械的未交叉結合配合物と比べて次のよ
うな驚くべき利益を可能にする：

- 著しい重量減および均質性；
- より均質な気泡構造および表皮厚味；
- 改良された表面平滑性；
- スプレーマーク (splaymark) のような表面
欠陥の減少；
- 改良された寸法安定性（後発泡がない）；
- 連続的射出に次ぐ射出のよりよい再現性；
- 特に大型のおよび／または幾何学的に複雑な
部品を生産する場合のより短かいサイクル時
間。

さらに本発明は同じ全樹脂／ゴム比率を有する
エチレンープロピレンゴムとポリールファアーオ
レフィン樹脂との部分的に交叉結合した配合物よ
りも優れた次のような利益を可能にする：

- 本質的に臭気がない；
- 著しく良好な表面平滑性；
- 表面欠陥の減少；
- より大きい重量軽減；
- 成形残留物皆無；
- より均質な気泡構造および表皮厚味；
- 著しく良い型充填性、および射出に次ぐ射出
の均質性；
- 改良された寸法安定性（後発泡がない）。

本発明に使用する熱可塑性エラストマー(A)は、
例えば1973年9月11日のフィッシャー (Fischer)
の米国特許第375843号、1974年4月23日のフィッ
シャーの米国特許第3806558号または1977年6月
21日のモリス (Moris) の米国特許第4031169号
中に記載されるようにして作られる通例の物質で
あつて、それらの開示は参照してここに記述す
る。そのようなTPE(A)は(a)モノオレフィン コ
ポリマーエラストマーと(b)ポリールファアーオレ
フィン樹脂との配合物として記載され、これは過
酸化物のような硬化剤の助けによつて、典型的に
は動的部分的硬化操作において部分的に交叉結合
される；交叉結合は通例のゴムまたはプラスチック
加工機械で加工する際に物質が一体に結合され
るのを妨げない程度だけ行ふ。モノオレフィンコ
ポリマーゴム(a)は典型的にはエチレンープロピレ
ンコポリマーまたはエチレンープロピレンー非
共役ジエンターポリマー（例えば、ジシクロペ
ンタジエン、5-エチリデンー2-ノルボルネ
ン、1, 4-ヘキサジエン、等のような非共役ジ
エンから作られる）である。

同様に、追加のポリールファアーオレフィン樹
脂(B)は普通はポリエチレンまたはポリプロピレン
である。

本発明を実施するのに好適な発泡剤(C)には物理
的および化学的発泡剤を含み、そしてそれらは固
体、液体またはガス体物質でよい。物理的発泡剤
にはペンタン、ヘキサン、塩化メチレンおよびトリ
クロルフルオロメタンのような揮発性液体、およ
び窒素および二酸化炭素のようなガスを含む。
化学的発泡剤は通常は固体であつて、これは特定

の温度に熱せられると分解して二酸化炭素、窒素のような大量のガス状生成物および固体残渣を生じる。よく知られた化学発泡剤は炭酸水素ナトリウム、P、P'-オキシビス（ベンゼンスルホンヒドラジド）、アゾジカルボンアミド、p-トルエンスルホンセミカルバジド、5-フエニルテトラゾール、トリヒドラジントリアジンである。これらの化学的発泡剤にはこの技術で周知のように促進助剤および核剤を添加してもよい。

本発明の組成物を使用して製造可能な物品には冷蔵庫扉、自動車車体部品、コンテナ、パネル、家具、包装容器、蓄電池箱、窓の転向装置、航空機内装部材等の多くの種類のものがある。そのような物品を作るためには、本発明の組成物を調製し、そして典型的には希望する寸法と形状の適切な鋳型中に導入する。組成物を熱した時に、発泡剤は熱-軟化物質の発泡を引き起こしそして鋳型を充填させ、このようにして希望する寸法と形状の発泡したまたは気泡物品を形成する。

以下の実施例は本発明の実際をさらに詳細に説明するのに役立つであろう、そこでは別記しない限り総ての数量は重量で表わす。

実施例 I

下記の成分を使用して第I表中に示す組成を有する配合物を調製することができる：

EPDM：50%エチレン、45%プロピレンおよび5%シクロペンタジエンを含み、125°におけるムーニー粘度（ML-4）60を有するゴム状ターポリマー。

PP：ポリプロピレンでメルト フローインデックス4。

SMB：15部のテトラキス メチレン 3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート、60部のジラウリルチオジプロピオナート、25部の2-(3, 5-第三ブチル-2-ジヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール) および20部の酸化マグネシウムを含む安定剤マスターバッチ。

PO：硬化剤、過酸化ジクミル。

BA：発泡剤、アゾジカルボンアミド。

TPE：60部のEPDM、40部のPPおよび0.7部のPOを使用し米国特許第3806558号中に開示される方法に従って部分的に硬化した可塑性エラストマーを調製することができる。このTPEは1.2部の

SMB安定剤マスターバッチによつて安定化してよい。TPEは48時間72°Fでシクロヘキサン中の浸漬によつて測定して約80%のゲルを含有しておりそして次の物理的性質を持つ；引張り強さ、1100psi；伸び、480%；ショアーD硬度、39。

第I表の実験1は次のようにして行われる。EPDM貯蔵ゴム、刻んだPPおよびSMBを硬化剤なしで330°から350°Fまで（165-170）の温度において10分間密閉式Banbury(商標)ミキサー中で混練する。その結果生じた配合物をシートにしそしてダイサー（dicer）で切る。引続き発泡剤を配合物と共に乾式転倒-混合しそしてNo. 1Negri Bossi(商標)射出成形機を使用し次の温度で射出成形する：前部440°F（227°C）、中央440°Fおよび後部440°F。4.5×4.5×0.375インチ（11.43×11.43×0.95cm）鋳型を70°F（21°C）に保つ。射出は300psi（2100kPa）の圧力で8秒であり、その後配合物を型の中に2.25分残置し、次いで型を開きそして成形した物品を取出す。

実験2と4は実験1と本質的に同様に実施するが異なる点は密閉ミキサー中で混合する際に過酸化物および硫黄硬化剤を（第I表中に示す量で）EPDMおよびPPに添加することである。実験3および5は次のように実施する：

刻んだTPE、刻んだPPおよび発泡剤をすつかり乾式転倒-混合し、そしてこの混合物を上記略述した条件下で射出成形する。

実験1、2および4は本発明外であり；実験2および4は1969年9月18日の独逸特許公告（公開公報）第1544684号の実施例1の教示に従って本質的に部分的に硬化されるものであり；実験3および5は本発明の実施を表わす。

第I表中に示される結果は次のように観察することができる。

実験3（本発明）対実験1（非硬化実施例）の比較：

実験3は著しい発泡の容易さおよび試料の均質性、後発泡がないこと、改良された気泡構造、本質的にスプレーマークがなくそして改良された表面組織を示す。

実験3（本発明）対実験2（部分的硬化比較）の比較：

実験3は次のような改良を示す：鋳型は完全に満たされ、型残渣は形成されず、より良い均質気

泡構造で、変色せず、無臭であり、より平滑な表面組織でありそして本質的にスプレーマークがない。

実験5(本発明)対実験4(部分的硬化比較)の比較:

実験4より優れている実験5の改良は実験2より優れている実験3と実質的に同一傾向を示す。

要約すれば、この結果は他の方法によつて得られるものよりも優れた利点の本発明の配合物から得られることを明らかに示す。

第I表—発泡されたEHT

原料 (部)	実験番号	1	2	3	4	5
EPDM		20	20	--	40	--
TPE		--	--	33.3		66.7
PP		80	80	66.7	60	33.3
PO		--	0.3	--	0.3	--
硫黄		--	0.5	--	0.5	--
BA		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SMB		1.2	1.2	1.2 ⁽¹⁾	1.2	1.2 ⁽¹⁾
EPDM/PP、総合		20/80	20/80	20/80	40/60	40/60
結果						
試料の重量、g ⁽²⁾		105	-- ⁽³⁾	75	-- ⁽³⁾	100
重量変動、g ⁽²⁾		±7.5	-- ⁽³⁾	±0	-- ⁽³⁾	±3
膨脹、%		5	-- ⁽³⁾	32	-- ⁽³⁾	10
衝撃@-40°C ⁽⁴⁾		3	3	3	18	27
型の充填		満	非	満	非	満
残渣形成		無	有	無	有	無
後膨脹 ⁽⁵⁾		有	有	無	有	無
気泡構造		良	不規則	優	不規則	優
色		自然	暗褐色	自然	暗褐色	自然
臭気		無	刺激性	無	刺激性	無
表面組織		粗	粗	平滑	粗	平滑
スプレーマーク		有	有	微細	有	微細

注記

- (1) TPEにSMBを加えた
- (2) 加工した5片を基にして
- (3) 充填しなかつたので測定出来ず
- (4) ASTM D-2444(落槍法)に従う
- (5) 型を開いた後も膨脹が続く

実施例 II

発泡剤として窒素ガスを使用して実験を行った(使用した原料は実施例Iに示した通りである):

実験6番

重量部

TPE	66.7
PP	33.3
SMB	1.2*
EPDM/PP、総合的	40/60

*初めにTPEに加えた

TPEとPPは実施例Iに記載するようにして乾式で転倒一混和した。生じた混合物をスクリー蓄圧器およびラム型で、材料容量70ポンド(32kg)を有する300トンのUniloy Springfield(商標)射出成形機に供給した。

圧縮状態の窒素(900psi; 6300kPa)を混合物を蓄圧機中に移す前にスクリーウの中心に導入した。成形機の温度は全体が470°F(243°C); 鋳型温度は70°F(21°C)であつた。

(5)

特公 平 2-43771

9

10

結果：

気泡構造
表面

良好
平滑

衝撃②-40°C*

85

屈曲モジュール 67000psi(470MPa)

*落槍法、ASTMD-2444